

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-58126

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 2 D 41/46

B 2 2 D 41/46

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-222481

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71) 出願人 391062333

山川産業株式会社

兵庫県津名郡淡路町岩屋1320番地4

(72) 発明者 大橋 明

大阪府富田林市桜ヶ丘町13-20

(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 スライディングノズル充填材

(57) 【要約】

【課題】 製鋼工場における取鍋に流される熔融金属（溶鋼）によって溶融、焼結及び溶鋼が浸透することなく、容易に落下、開孔するスライディングノズル充填材を提供することを課題とする。

【解決手段】 スライディングノズル充填材用砂が、ぬれ性改善量のカーボンと熱硬化性樹脂からなる被覆層を有することを特徴とするスライディングノズル充填材により上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スライディングノズル充填材用砂が、ぬれ性改善量のカーボンと熱硬化性樹脂からなる被覆層を有することを特徴とするスライディングノズル充填材。

【請求項2】 スライディングノズル充填材用砂が、シリカ砂、クロマイト砂、ジルコン砂、アルミナ、ムライト系セラミックスからなる群から選択される請求項1の充填材。

【請求項3】 熱硬化性樹脂が、フェノール樹脂である請求項1又は2の充填材。

【請求項4】 カーボンが、0.1～192 μ mの粒度分布を有する請求項1～3いずれか1つの充填材。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が0.3～1.0重量%含まれ、カーボンが1～5重量%含まれる請求項1～4いずれか1つの充填材。

【請求項6】 スライディングノズルが、30～50mm ϕ のノズル径を有する請求項1～5いずれか1つの充填材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スライディングノズル充填材に関する。更に詳しくは、本発明は、製鋼工場における取鍋に流される溶融金属（溶鋼）によって溶融、焼結及び溶鋼が浸透することなく、容易に落下、開孔するスライディングノズル充填材に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】溶鋼を受湯する取鍋には、スライディングノズルが採用されている。スライディングノズルを備えた取鍋は、ノズル内で溶鋼が凝固することを防止するために溶鋼を注湯する前にノズル内に耐火性を有する材料を充填する必要がある。従来の充填材では、溶鋼により焼結層を形成し不開孔を生じる場合があった。この不開孔は、充填された溶鋼の排出の妨げになるので、作業者が鉄棒で突いたり、ランスパイプで酸素を送り溶かして排出していた。しかしながら、このような作業は極めて危険な作業であり、労働災害を防止するという観点から、不開孔を生じない割合（以下、開孔率とする）を100%とすることが望まれている。

【0003】更に、連続鋳造化された今日の設備では、ノズルに発生する不開孔は作業上多くの問題を生じていた。また更に、コンバーターで1次精錬を行い、脱酸、脱リン、脱硫等のために長時間炉外精錬されるので、それに耐えるスライディングノズル充填材が要求されていた。

【0004】ここで、スライディングノズル充填材として、一般的にはシリカ砂を主成分としたものが用いられている。また、耐火性の観点からクロマイト砂、ジルコン砂、アルミナ等も用いられている。しかし、これらいずれのスライディングノズル充填材も溶鋼に対する耐火

性以外の要因である濡れ性（溶鋼をはじく値の逆数）が高いため、焼結層を作りやすかった。

【0005】濡れ性を改善する方法として、カーボン（例えば、鱗状黒鉛、土状黒鉛、カーボンブラック等）の粉末をスライディングノズル充填材に添加する方法が知られている。添加方法は、単に混合するか、ベントナイト等の接着剤を使用して混合し、次いで乾燥させスライディングノズル充填材と接着させる方法である。しかしながら、単に混合する方法では、カーボンの粉体が飛散し、取り扱い時の衛生上及び環境上から好ましくなかった。一方、スライディングノズル充填材と接着させる方法ではカーボンを完全に接着することが困難であり、一部剥がれが生じたりして、取り扱い上好ましくなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、スライディングノズル充填材用砂が、ぬれ性改善量のカーボンと熱硬化性樹脂からなる被覆層を有することを特徴とするスライディングノズル充填材が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるスライディングノズル充填材用砂（以下、原料砂と称する）は、シリカ砂、クロマイト砂、ジルコン砂、アルミナ、ムライト系セラミックス等が挙げられ、これらは1種又は複数種組み合わせ使用できる。これら原料砂の粒度分布は、種類により相違するが、200～800 μ mであることが好ましい。200 μ mより小さい原料砂を含むと、充填材の耐火性が低下し、焼結を起こしやすくなるので好ましくない。一方、800 μ mより大きい原料砂を含むと、充填性（充填密度）が低下し、空隙に溶鋼が浸透・凝固し強固な焼結層が形成されるので好ましくない。これら原料砂の内、シリカ砂単独、シリカ砂とクロマイト砂の混合物が特に好ましい。シリカ砂とクロマイト砂の混合物を使用する場合は、それぞれの粒度分布を200～500 μ m及び300～800 μ mとすることが、原料砂同士を均一に混合するという観点からより好ましい。

【0008】ここで、本発明における粒度分布は、JISの鋳物砂の粒度試験方法（Z2602）に準じて測定した値をいう。この方法を概略説明すると、例えば、ふるいの呼び寸法が200 μ mのふるいの上に800 μ mのふるいを重ね、800 μ mのふるいの上に原料砂を載せ、ロータップ型ふるい機等のふるい分け機械を使用し、2つのふるい間に残った砂を、粒度分布200～800 μ mの原料砂と称する。

【0009】ここで、原料砂は、粒子径が小さくなると耐火性が低下するので、これを防ぐために1.4以下、特に1.3～1の粒径係数を有する原料砂を使用することが好ましい。また、粒径係数が1.4以下であれば、

流動性が向上し、ノズル内に残存しにくくなり、掘かきの発生を防ぐことができる。なお、上記粒径係数は、砂表面積測定器（ジョージ・フィッシャー社製）を用いて算出した値を意味する。すなわち、粒径係数とは1g当たりの実際の砂粒の表面積を理論的表面積で割った値をいう。ここで、理論的表面積とは、砂粒が全て球形であると仮定した場合の表面積をいう。従って、粒径係数が1に近いほど球に近い形状であることを表している。

【0010】本発明に使用される原料砂は、天然に産出されるものを原料として又はそのまま使用してもよい。なお、原料砂の品質を一定にするために、磨鋳処理を施してもよい。更に、磨鋳処理を施すか又は施さない砂を2種以上混合してもよいことは言うまでもない。磨鋳処理には、公知の乾式法、湿式法のいずれも適用することができる。

【0011】乾式法には、原料砂を高速気流により装置内で上昇させ、衝突板に衝突させることによって、砂粒相互の衝撃と摩擦によって磨鋳処理するサンドリクレマ等のニューマチックスクラバー装置、高速回転するロータ上に原料砂を投入し、その遠心力で生ずる投射砂と落下する投入砂との間で起こる衝突と摩擦によって磨鋳処理する高速回転スクラバー装置、砂粒同士の摩擦を利用して磨鋳処理するアジテーターミル等の高速攪拌機等を用いた方法が挙げられる。

【0012】一方、湿式法には、羽根を回転させたトラフ内の砂粒相互の摩擦によって磨鋳処理するトラフ式等の磨鋳機による方法が挙げられる。これら磨鋳処理のうち、湿式法を使用することが好ましい。これは、磨鋳処理によって所望の粒度より小さい砂を、磨鋳処理時の水洗によって同時に取り除くことができるからである。しかしながら、乾式法であっても、水洗装置を併設することにより原料砂を得ることができる。

【0013】次に、上記原料砂を被覆するためのカーボンの原料は、特に限定されないが、例えば鱗状黒鉛、土状黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。これら原料は、少なくとも被覆前に粉体であることが好ましく、その粒度分布は0.1～192 μ mであることがより好ましく、0.5～50 μ mであることが特に好ましい。次に、カーボンを原料砂に接着する熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。この内、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のフェノール樹脂が好ましい。

【0014】原料砂に対するカーボン及び熱可塑性樹脂の添加量は次のように決められる。まず、カーボンの添加量は、スライディングノズル充填材用砂のぬれ性を改善するだけの量であればよい。より詳しくは、スライディングノズル充填材用砂にカーボンがほぼ均一に被覆される量であれば良い。必要以上のカーボンを添加する

と、溶鋼に混入するカーボンが増加するので好ましくない。一方、樹脂の添加量は、カーボンの接着に必要な最低量であれば良い。必要以上に添加するとその後の加熱により樹脂が硬化し、強度が発現するので好ましくない。具体的には、カーボン添加量は1～5重量%、樹脂添加量は0.3～1.0重量%が好ましく、カーボン添加量は2～3重量%、樹脂添加量は0.5～0.7重量%が特に好ましい。但し、原料砂にほぼ均一にカーボンを被覆でき、加熱により強度が発現しないものであれば、この範囲に限定されることはない。

【0015】更に、ステアリン酸カルシウム等の滑剤を添加すれば、スライディングノズル充填材の流動性が高まり、ノズルからの排出が容易となる。添加量は、0.05～0.3重量%が好ましい。次に、スライディングノズル充填材の製造方法を説明する。まず、スライディングノズル充填材用砂への熱硬化性樹脂の被覆方法としては、コールド法、ホット法が挙げられる。コールド法による被覆では、液状の熱硬化性樹脂前駆体を使用され、この前駆体とスライディングノズル充填材用砂を攪拌し、この後前駆体に含まれる溶剤を除去することにより行われる。一方、ホット法による被覆は、固体の熱硬化性樹脂前駆体を使用され、この前駆体を加熱下で熔融しつつスライディングノズル充填材用砂と攪拌することにより行われる。なお、前駆体の硬化は、使用する熱硬化性樹脂前駆体の種類に応じて、加熱及び/又は硬化剤の添加により行われる。ここで、上記2方法の内、被覆される熱硬化性樹脂の量を少なくすることができる観点から、ホット法が好ましい。

【0016】より具体的な被覆方法としては、社団法人 鋳造技術普及協会のJACTレジソコートサンド製造作業基準のホット法と同様の手順が挙げられる。即ち、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を使用した場合、原料砂を140～160℃の温度で加熱し、そこにカーボンと熱硬化性樹脂前駆体を添加して混練することにより熱硬化性樹脂前駆体を溶融する。次いで110～120℃の温度に下げ、ヘキサメチレンジトラミン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等の硬化剤を例えば水溶液として添加して更に混練し固化させることにより原料砂が崩壊し、本発明のスライディングノズル充填材を得ることができる。滑剤は、硬化剤を添加した後、原料砂が崩壊しはじめた段階で添加することが好ましい。なお、レゾール樹脂の場合は、硬化剤は必要とされず、単に加熱することにより本発明のスライディングノズル充填材を得ることができる。

【0017】ここで、上記製造方法において、最初に添加される熱硬化性樹脂前駆体は、例えばフェノール樹脂の場合、フェノールとホルマリンを反応させることにより得られる可溶可融性の樹脂を意味する。この樹脂に更に硬化剤を添加すれば、不溶不融性のフェノール樹脂を得ることができる。なお、本発明のスライディングノズ

ル充填材を使用するスライディングノズルの形状、溶鋼の種類等は、特に限定されない。但し、ノズル径の小さいスライディングノズルに使用することが好ましく、特に30～50mmφのノズル径を有するスライディングノズルに使用することが好ましい。

【0018】

【実施例】以下、実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、強度の測定は、JIS K 6910の4.9.2(1)落下法に準じて行った。具体的には、スライディングノズル充填材を250g用意し、型ゴメ装置を使用して約50gずつ当て入れ、軽く平らにならしておく。次に金型を加熱炉中に入れ、試験温度(250℃)よりやや高めに均一に加熱しておく。この金型が試験温度に下がったとき、金型に250mmの落下高さで50g×5個のスライディングノズル充填材を落下させた後、余分のスライディングノズル充填材をはらいのける。次に、金型を加熱炉へ入れて焼成した後、常温まで放冷する。この後、余分のスライディングノズル充填材を削り取り、10×10×60mmの平滑な試験片に仕上げる。

【0019】得られた試験片の中央に荷重を加えて、試験片が折れたときの荷重を測定する。下記式により強度を算出する。

$$\delta_{FB} = 15p / 2wh^2$$

(式中、 δ_{FB} は強度(Kg/cm²)、pは試験片が折れたときの荷重(Kg)、wは試験片の幅(10cm)、hは試験片の厚さ(10cm)を意味する)なお、実施例に示した強度は、5個の試験片の平均値を示している。

【0020】実施例1

原料砂として100%のシリカ砂を使用した。このシリカ砂は、200～800μmの粒度からなっていた。この原料砂を150℃で加熱ながら、可溶可融性の熱硬化性樹脂前駆体(フェノール樹脂)及びカーボン(鱗状黒鉛：粒度分布0.5～50μm)を添加して混練した。次いで、温度を105℃に下げ、この温度でヘキサメチレンテトラミン水溶液(硬化剤)をシリカ砂100重量部に対して1.5重量部添加して混練し、更に冷風を吹き込みながら混練した。更に、流動性を高めるためにステアリン酸カルシウム(滑剤)をシリカ砂100重量部に対して0.1重量部添加して混練することにより、スライディングノズル充填材を得た。

【0021】得られたスライディングノズル充填材の樹脂添加量とカーボン添加量を異ならせた場合の強度(Kg/cm²)を測定した。結果を下記表1に示した。

【0022】

【表1】

		カーボン添加量(重量%)		
		1	2	3
樹脂添加量(重量%)	0.3	0	0	0
	0.5	0	0	0
	0.7	0	0	0
	1.0	1.8	0	0
	1.3	7.4	5.6	0
	1.5	12.3	10.6	3.3

【0023】表1から、カーボン添加量1～3重量%の範囲かつ樹脂添加量1.5重量%以上では強度が発現することがわかった。また、樹脂添加量が0.5重量%以下であれば強度はいずれも0であるが、カーボン添加量が多い場合、シリカ砂にカーボンが被覆されず一部粉末のまま存在していた。

【0024】実施例2

原料砂を、粒度300～800μmのクロマイト砂80重量%、粒度200～500μmのシリカ砂20重量%を使用すること以外は、実施例1と同様にして強度(Kg/cm²)を測定した。結果を下記表2に示した。

【0025】

【表2】

		カーボン添加量 (重量%)		
		1	2	3
樹脂 添 加 量 (重 量 %)	0.3	0	0	0
	0.5	0	0	0
	0.7	1.4	0	0
	1.0	5.8	4.8	0.3
	1.3	8.1	7.6	2.6
	1.5	19.8	10.4	8.6

【0026】表2から、カーボン添加量1～3重量%の範囲かつ樹脂添加量1.0重量%以上では強度が発現することがわかった。また、樹脂添加量が0.3重量%以下であれば強度はいずれも0であるが、カーボン添加量が多い場合、シリカ砂にカーボンが被覆されず一部粉末のまま存在していた。

【0027】実施例3

樹脂添加量を0.5重量%と一定にした場合のカーボン添加量と被覆層の状況の関係を調べた。被覆方法は実施例1と同様とした。結果を下記表3に示した。

【0028】

【表3】

カーボン添加量 (重量%)	被覆層の状況
0.5	被覆層が薄くなっている
1	被覆層が完全である
2	被覆層が完全である
3	被覆層が完全である
5	被覆層が完全である
7	一部粉末のまま残留している

【0029】表3から、カーボン添加量が0.5重量%では、カーボン添加量が少なく被覆層が薄く、カーボンで被覆するという目的が達成できなかった。一方、7重量%となると、カーボン添加量が多く、一部粉末のまま残留していた。実施例1～3より以下のことがわかる。カーボン添加量に対して樹脂添加量が少ない場合、被覆しきれなかったカーボンが一部粉末のまま残留する。しかし、樹脂添加量を増やすと表1等に示すように強度が発現することとなる。なお、カーボンが多い場合、溶鋼にカーボンが混入することとなる。

【0030】従って、カーボン添加量1～5重量%、樹脂添加量0.3～1.0重量%が好ましく、特にカーボン添加量2～3重量%、樹脂添加量0.5～0.7重量%が好ましいことがわかる。

【0031】実施例4

カーボンを被覆したスライディングノズル充填材（本発明品）、カーボンを添加したスライディングノズル充填

材（カーボン添加品）、カーボン無添加のスライディングノズル充填材（カーボン無添加品）の3種類について、100tの取鍋の底に設けられたスライディングノズル（内径35mmφ）に10Kg充填した。この取鍋に1650～1700℃のステンレス鋼の溶鋼を2時間保持したときの100チャージにおける開孔率を測定した。結果を下記表4に示した。

【0032】なお、本発明品は、クロマイト砂80重量%、シリカ砂20重量%の原料砂に、カーボンブラック3重量%、フェノール樹脂0.5重量%添加してカーボン被覆したものを使用した。また、カーボン添加品は、本発明品と同じ原料砂にカーボンブラック3重量%を糊で接着したものを使用した。更に、カーボン無添加品は、本発明品と同じ原料砂のみからなるものを使用した。

【0033】

【表4】

	不開孔件数	開孔率%
本発明品	0	100.0
カーボン添加品	6回	94.0
カーボン無添加品	10回	90.0

【0034】表4から、本発明品は不開孔が生じず、カーボン添加品及びカーボン無添加品と比較して、抜群の

開孔率が得られることが判った。

【0035】

【発明の効果】本発明のスライディングノズル充填材は、スライディングノズル充填材用砂が、その表面にカーボンを熱硬化性樹脂により被覆した被覆層を有することを特徴とする。従って、製鋼工場における取鍋に流される熔融金属（溶鋼）によって溶融、焼結及び溶鋼が浸透することなく、落下、開孔を容易にすることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 熱硬化性樹脂が0.3～1.0重量%含まれ、カーボンが1～5重量%含まれる請求項1～4いずれか1つの充填材。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】原料砂に対するカーボン及び熱硬化性樹脂

の添加量は次のように決められる。まず、カーボンの添加量は、スライディングノズル充填材用砂のぬれ性を改善するだけの量であればよい。より詳しくは、スライディングノズル充填材用砂にカーボンがほぼ均一に被覆される量であれば良い。必要以上のカーボンを添加すると、溶鋼に混入するカーボンが増加するので好ましくない。一方、樹脂の添加量は、カーボンの接着に必要な最低量であれば良い。必要以上に添加するとその後の加熱により樹脂が硬化し、強度が発現するので好ましくない。具体的には、カーボン添加量は1～5重量%、樹脂添加量は0.3～1.0重量%が好ましく、カーボン添加量は2～3重量%、樹脂添加量は0.5～0.7重量%が特に好ましい。但し、原料砂にほぼ均一にカーボンを被覆でき、加熱により強度が発現しないものであれば、この範囲に限定されることはない。